

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2002-060279

(43) Date of publication of application : 26.02.2002

(51) Int. Cl.

C04B 37/00
 B01D 39/20
 B01D 53/86
 B01J 35/04
 B28B 3/26
 C04B 35/565
 F01N 3/02
 F01N 3/28
 F02M 27/02

(21) Application number : 2001-064077

(71) Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22) Date of filing : 07.03.2001

(72) Inventor : HARADA SETSU

MIYAIRI YUKIO

KASAI YOSHIYUKI

KAWASAKI SHINJI

(30) Priority

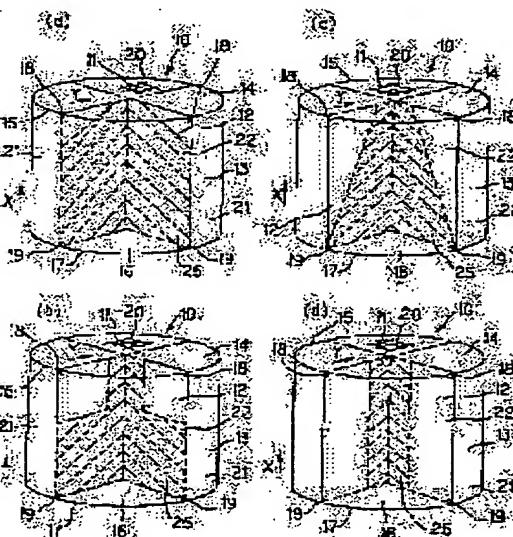
Priority number : 2000168234 Priority date : 05.06.2000 Priority country : JP

54) HONEYCOMB CONSTRUCTION BODY, HONEYCOMB FILTER AND THEIR MANUFACTURING METHOD

57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a honeycomb construction body which is excellent in durability and does not cause the occurrence of crack due to thermal stress in using, and their manufacturing method.

SOLUTION: The honeycomb structure body is provided with a plurality of honeycomb members 21 having many ventilation holes 11 partitioned by partitions 20. These honeycomb members 21 are joined by surfaces (joining surfaces) 22 being substantially parallel to the passage direction of the ventilation holes to be integrated to form the honeycomb structure body. The surface 22 at the member 21 includes an end part 5 and/or a passage exit end face outer peripheral part 17 and has an in-jointed part 12 in the structure.



EGAL STATUS

Date of request for examination]

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-60279

(P2002-60279A)

(43)公開日 平成14年2月26日 (2002.2.26)

(51)Int.Cl.
C 04 B 37/00
B 01 D 39/20
53/86
B 01 J 35/04

識別記号
Z A B
3 0 1

F I
C 04 B 37/00
B 01 D 39/20
B 01 J 35/04
3 0 1 J 4 D 0 1 9
3 0 1 P 4 D 0 4 8
3 0 1 M 4 G 0 0 1

マーク一(参考)

Z 3 G 0 9 0

D 3 G 0 9 1

審査請求 未請求 請求項の数42 OL (全18頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-64077(P2001-64077)
(22)出願日 平成13年3月7日 (2001.3.7)
(31)優先権主張番号 特願2000-168234(P2000-168234)
(32)優先日 平成12年6月5日 (2000.6.5)
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000004064
日本碍子株式会社
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(72)発明者 原田 節
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内
(72)発明者 宮入 由紀夫
愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
本碍子株式会社内
(74)代理人 100088616
弁理士 渡邊 一平

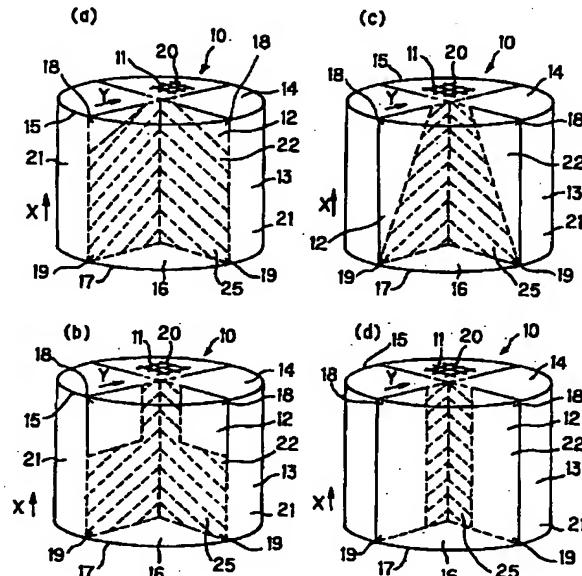
最終頁に続く

(54)【発明の名称】ハニカム構造体とハニカムフィルター、及びそれらの製造方法

(57)【要約】

【課題】 使用時における熱応力によるクラック発生が生じない耐久性に優れたハニカム構造体等、及びそれらの製造方法を提供する。

【解決手段】 隔壁20により仕切られた多数の流通孔11を有するハニカム部材21を複数備え、この複数のハニカム部材21が、ハニカム部材21と実質的に同材質の接合部材25により、流通孔の流路方向と実質的に平行な面(接合面)22で接合され、複数のハニカム部材21が一体化されてなるハニカム構造体である。ハニカム部材21における接合面22が、少なくとも、流路入口端面外周部15及び/又は流路出口端面外周部17に接続する端部を含んで、未接合部12を有する構造とする。



1
【特許請求の範囲】

【請求項1】 隔壁により仕切られた多数の流通孔を有するハニカム部材を複数備え、該複数のハニカム部材が、該ハニカム部材と実質的に同材質の接合部材により、該流通孔の流路方向と実質的に平行な面で接合され、該複数のハニカム部材が一体化されてなるハニカム構造体であって、

該ハニカム部材における接合面が、少なくとも、流路入口端面外周部及び／又は流路出口端面外周部に接続する端部を含んで、未接合部を有することを特徴とするハニカム構造体。

【請求項2】 隔壁により仕切られた多数の流通孔を有するハニカム部材を複数有し、該複数のハニカム部材を、該流通孔の流路方向と実質的に平行な面で接合部材により接合して一体化してなるハニカム構造体であって、

該ハニカム部材が、金属SiとSiCとを主成分とし、 $Si/(Si+SiC)$ で規定されるSi含有量が5～50重量%であり、

該接合部材が、金属SiとSiCとを主成分とし、 $Si/(Si+SiC)$ で規定されるSi含有量が、接合される該ハニカム部材と同等かそれより多く、かつ10～80重量%であり、

該ハニカム部材における接合面が、少なくとも、流路入口端面外周部及び／又は流路出口端面外周部に接続する端部を含んで、未接合部を有することを特徴とするハニカム構造体。

【請求項3】 該接合部材が、該接合面に、連続的に配設されていることを特徴とする請求項1又は2に記載のハニカム構造体。

【請求項4】 該接合面の該未接合部が、該流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部から該流通孔の流路方向に、同方向における該ハニカム構造体の全長に対し、10%以上の長さで設けられていることを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

【請求項5】 該接合面の該未接合部が、該流路入口端面外周部又は該流路出口端面外周部から各端面の中心方向に、同方向における該ハニカム構造体の全幅に対し、10%以上の長さで設けられていることを特徴とする請求項1～4のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

【請求項6】 該接合面の該未接合部の少なくとも一部に、耐熱無機材料を主成分とする充填部材が配設されていることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

【請求項7】 該充填部材のヤング率が、ハニカム部材のヤング率の80%以下であること、又は該充填部材の材料強度が、該ハニカム部材の材料強度より小さいこと、の少なくともいずれか一方を満足することを特徴とする請求項6に記載のハニカム構造体。

【請求項8】 該ハニカム部材の主成分が、コージェラ

2

イト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素、窒化珪素、リチウムアルミニウムシリケート、チタン酸アルミニウム及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれる少なくとも1種のセラミックス、又はFe-Cr-Al系金属である請求項1、3～7のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

【請求項9】 該ハニカム部材の隔壁上に触媒が担持されていることを特徴とする請求項1～8のいずれか一項に記載のハニカム構造体。

【請求項10】 隔壁により仕切られ、流路入口端面及び流路出口端面に貫通する多数の流通孔を、該流通孔が貫通する該流路入口端面及び流路出口端面で互い違いに目封じされているハニカムフィルター部材を複数有し、該ハニカムフィルター部材を、該流通孔の流路方向と平行な面で、該ハニカムフィルター部材と実質的に同材質の接合部材により接合して、一体化してなるハニカムフィルターであって、

該ハニカムフィルター部材における接合面が、少なくとも、流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を含んで、未接合部を有することを特徴とするハニカムフィルター。

【請求項11】 隔壁により仕切られ、流路入口端面及び流路出口端面に貫通する多数の流通孔を、該流通孔が貫通する該流路入口端面及び流路出口端面で互い違いに目封じされているハニカムフィルター部材を複数有し、該複数のハニカムフィルター部材を、該流通孔の流路方向と平行な面で、接合部材により接合、一体化してなるハニカムフィルターであって、

該ハニカムフィルター部材の基体が、金属SiとSiCとを主成分とし、 $Si/(Si+SiC)$ で規定されるSi含有量が5～50重量%であり、

該接合部材が、金属SiとSiCとを主成分とし、 $Si/(Si+SiC)$ で規定されるSi含有量が、接合される該ハニカムフィルター部材の基体と同等かそれより多く、かつ10～80重量%であり、
該ハニカムフィルター部材における接合面が、少なくとも、流路入口端面外周部及び／又は流路出口端面外周部に接続する端部を含んで、未接合部を有することを特徴とするハニカムフィルター。

【請求項12】 該接合部材が、該接合面に、連続的に配設されていることを特徴とする請求項10又は11に記載のハニカムフィルター。

【請求項13】 該接合面の該未接合部が、該流路入口端面外周部又は該流路出口端面外周部から該流通孔の流路方向に、同方向における該ハニカムフィルターの全長に対し、10%以上の長さで設けられていることを特徴とする請求項10～12のいずれか一項に記載のハニカムフィルター。

【請求項14】 該接合面の該未接合部が、該流路入口端面外周部又は該流路出口端面外周部から各端面の中心

方向に、同方向における該ハニカムフィルターの全幅に対し、10%以上の長さで設けられていることを特徴とする請求項10～13のいずれか一項に記載のハニカムフィルター。

【請求項15】 該接合面の該未接合部の少なくとも一部に、耐熱無機材料を主成分とする充填部材が配設されていることを特徴とする請求項10～14のいずれか一項に記載のハニカムフィルター。

【請求項16】 該充填部材のヤング率が、ハニカム部材のヤング率の80%以下であること、又は該充填部材の材料強度が、該ハニカム部材の材料強度より小さいこと、の少なくともいずれか一方を満足することを特徴とする請求項15に記載のハニカムフィルター。

【請求項17】 該ハニカムフィルター部材の主成分が、コージェライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素、窒化珪素、リチウムアルミニウムシリケート、チタン酸アルミニウム及びこれらの組み合わせによる群から選ばれる少なくとも1種のセラミックス、又はFe-Cr-Al系金属である請求項10、12～16のいずれか一項に記載のハニカムフィルター。

【請求項18】 該ハニカム部材の隔壁上に触媒が担持されていることを特徴とする請求項10～17のいずれか一項に記載のハニカムフィルター。

【請求項19】 原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体を得、次いで、該ハニカム体と実質的に同材質の接合層を、該ハニカム体における流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数の該ハニカム体を、該接合層を介して接合して一体化した後、焼成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項20】 原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体とした後、更に、該ハニカム体を焼成してハニカム部材を得、次いで、該ハニカム体と実質的に同材質の接合層を、該ハニカム部材における流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数の該ハニカム部材を、該接合層を介して接合して一体化した後、焼成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項21】 原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体とした後、更に、該ハニカム体の外形を加工し、次いで、該ハニカム体と実質的に同材質の接合層を、該ハニカム体における流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数の該ハニカム体を、該接合層を介して接合して一体化した後、焼

成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項22】 原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体を得、次いで、該ハニカム体と実質的に同材質の接合層を、該ハニカム体における流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数の該ハニカム体を、該接合層を介して接合して一体化した後、外形を加工し、その後焼成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項23】 原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体とした後、更に、該ハニカム体の外形を加工した後、焼成してハニカム部材を得、次いで、該ハニカム体と実質的に同材質の接合層を、該ハニカム部材における流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数の該ハニカム部材を、該接合層を介して接合して一体化した後、焼成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項24】 原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体とし、次いで、該ハニカム体を焼成してハニカム部材とした後、該ハニカム部材の外形を加工し、次いで、該ハニカム体と実質的に同材質の接合層を、該ハニカム部材における流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数の該ハニカム部材を、該接合層を介して接合して一体化した後、焼成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項25】 該接合層を、連続的に形成することを特徴とする請求項19～24のいずれか一項に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項26】 請求項19～25のいずれか一項に記載の方法で得られたハニカム構造体の外形を、更に加工することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項27】 請求項19～26のいずれか一項に記載の製造方法で得られるハニカム構造体の側面の少なくとも一部に、耐熱無機材料を主成分とする充填材を塗布することを特徴とするハニカム構造体の製造方法。

【請求項28】 該接合層を一部に形成した面のうち、接合層が形成されていない部分の少なくとも一部に、耐熱無機材料を主成分とする充填材を配設することを特徴とする請求項19～27のいずれか一項に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項29】 該ハニカム体及び該接合層の主成分が、コージェライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素、窒化珪素、リチウムアルミニウムシリケート、チタン酸アルミニウム及びこれらの組み合わせによる群から選ばれる少なくとも1種のセラミックス、F

e-Cr-Al系金属、又は金属SiとSiCからなることを特徴とする請求項19~28のいずれか一項に記載のハニカム構造体の製造方法。

【請求項30】 請求項19~29のいずれか一項に記載の製造方法によりハニカム構造体を製造後、触媒を担持することを特徴とする触媒付きハニカム構造体の製造方法。

【請求項31】 原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体を得、次いで、該ハニカム体の流路入口端面及び流路出口端面に貫通する多数の流通孔を、該流路入口端面及び該流路出口端面で互い違いに目封じして目封じハニカム体を作製し、次いで、該ハニカム体と実質的に同材質からなる接合層を、該目封じハニカム体における該流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数の該目封じハニカム体を、該接合層を介して接合して一体化した後、焼成することを特徴とするハニカムフィルターの製造方法。

【請求項32】 原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体とした後、更に、該ハニカム体を焼成してハニカム部材を得、次いで、該ハニカム部材の、流路入口端面及び流路出口端面に貫通する多数の流通孔を、該流路入口端面及び該流路出口端面で互い違いに目封じしてハニカムフィルター部材を作製し、次いで、該ハニカム体と実質的に同材質からなる接合層を、該ハニカムフィルター部材における該流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数の該ハニカムフィルター部材を、該接合層を介して接合して一体化した後、焼成することを特徴とするハニカムフィルターの製造方法。

【請求項33】 原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体を得、次いで、該ハニカム体の流路入口端面及び流路出口端面に貫通する多数の流通孔を、該流路入口端面及び該流路出口端面で互い違いに目封じして目封じハニカム体を作製し、次いで、該ハニカム体と実質的に同材質の接合層を、該目封じハニカム体における該流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数の該目封じハニカム体を、該接合層を介して接合して一体化した後、外形を加工し、その後焼成することを特徴とするハニカムフィルターの製造方法。

【請求項34】 原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体とした後、更に、該ハニカム体の外形を加工し、次いで、該ハニカム体の流路入口端面及び流路出口端面に貫通する多

数の流通孔を、該流路入口端面及び該流路出口端面で互い違いに目封じして目封じハニカム体を作製し、次いで、該ハニカム体と実質的に同材質の接合層を、該目封じハニカム体における該流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数の該目封じハニカム体を、該接合層を介して接合して一体化した後、焼成することを特徴とするハニカムフィルターの製造方法。

10 【請求項35】 原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体とした後、更に、該ハニカム体の外形を加工した後、焼成してハニカム部材を得、次いで、該ハニカム部材の流路入口端面及び流路出口端面に貫通する多数の流通孔を、該流路入口端面及び該流路出口端面で互い違いに目封じしてハニカムフィルター部材を作製し、次いで、該ハニカム体と実質的に同材質の接合層を、該ハニカムフィルター部材における流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数の該目封じハニカム体を、該接合層を介して接合して一体化した後、焼成することを特徴とするハニカムフィルターの製造方法。

20 【請求項36】 原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体とし、次いで、該ハニカム体を焼成してハニカム部材とした後、該ハニカム部材の外形を加工し、次いで、該ハニカム部材の流路入口端面及び流路出口端面に貫通する多数の流通孔を、該流路入口端面及び該流路出口端面で互い違いに目封じしてハニカムフィルター部材を作製し、次いで、該ハニカム体と実質的に同材質の接合層を、該ハニカムフィルター部材における流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数の該ハニカムフィルター部材を、該接合層を介して接合して一体化した後、焼成することを特徴とするハニカムフィルターの製造方法。

30 【請求項37】 該接合層を、連続的に形成することを特徴とする請求項31~36のいずれか一項に記載のハニカムフィルターの製造方法。

40 【請求項38】 請求項31~37のいずれか一項に記載の方法で得られたハニカムフィルターの外形を、更に加工することを特徴とするハニカムフィルターの製造方法。

【請求項39】 請求項31~38のいずれか一項に記載の製造方法で得られるハニカムフィルターの側面の少なくとも一部に、耐熱無機材料を主成分とする充填材を塗布することを特徴とするハニカムフィルターの製造方法。

50 【請求項40】 該接合層を一部に形成した面のうち、

接合層が形成されていない部分の少なくとも一部に、耐熱無機材料を主成分とする充填材を配設することを特徴とする請求項31～39のいずれか一項に記載のハニカムフィルターの製造方法。

【請求項41】 該ハニカム体及び該接合材の主成分が、コーチェライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素、窒化珪素、リチウムアルミニウムシリケート、チタン酸アルミニウム及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれる少なくとも1種のセラミックス、Fe-Cr-A1系金属、又は金属SiとSiCからなることを特徴とする請求項31～40のいずれか一項に記載のハニカムフィルターの製造方法。

【請求項42】 請求項31～41のいずれか一項に記載の製造方法によりハニカムフィルターを製造後、触媒を担持することを特徴とする触媒付きハニカムフィルターの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、内燃機関等の熱機関、又はボイラー等の燃焼装置の排気ガス浄化装置や、液体燃料又は気体燃料の改質装置等に用いられる触媒担持用のハニカム構造体とハニカムフィルター、及びそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、内燃機関等の熱機関又はボイラー等の燃焼装置の排気ガス浄化装置や、液体燃料又は気体燃料の改質装置等に、触媒成分を担持したハニカム構造体が用いられている。また、ディーゼルエンジンから排出される排気ガスのような含塵流体中に含まれる粒子状物質を捕集除去するために、ハニカムフィルターを用いることが知られている。

【0003】 このような目的で使用されるハニカム構造体又はハニカムフィルターは、排気ガスの急激な温度変化や局所的な発熱にさらされて内部に不均一な温度分布が生じやすく、それが原因でクラックが発生する等の問題があった。特に、ディーゼルエンジンの排気中の粒子状物質を捕集するハニカムフィルターとして用いられる場合には、溜まったカーボン微粒子を燃焼させて除去することが必要であり、この際に局所的な高温化が避けられないため、大きな熱応力が発生し易く、クラックが発生し易かった。ここで、熱応力の発生は、温度分布の不均一により、ハニカム構造体各部の熱膨張変形が異なるのに対し、各部が互いに拘束されて自由に変形できないことによるものである。

【0004】 また、使用目的によりハニカム構造体が大型化する場合には、複数のハニカム部材を接合部材により接合して一体化したハニカム構造体又はハニカムフィルターを作成することが知られており、この場合も、発生する熱応力を低減させる工夫が必要となる。

【0005】 热応力を低減する方策として、従来、例

えば、U.S.P. 4,335,783号公報には、多数のハニカム部材を不連続な接合部材で接合するハニカム構造体の製造方法が開示されている。しかし、このハニカム構造体では、熱応力が、主に流通孔が貫通する両端面外周部近傍に発生するということが考慮されていないため、熱応力を必ずしも充分に緩和するものではなかった。また、接合部材が、不連続に設けられているため、ハニカム部材の接合強度が充分ではなく、得られるハニカム構造体の機械的強度が必ずしも充分なものではなかった。

【0006】 また、特公昭61-51240号公報には、セラミック材料よりなるハニカム構造のマトリックス部材を押し出し成形し、焼成後その外周部を加工して平滑にした後、その接合部に焼成後の鉱物組成がマトリックス部材と実質的に同一で、かつ熱膨脹率の差が800°Cにおいて0.1%以下となるセラミック接合材を塗布し、焼成する耐熱衝撃性回転蓄熱体が提案されている。しかしながら、この耐熱衝撃性回転蓄熱体でも、熱応力が、主に流路入口端面及び流路出口端面の外周部近傍に発生するにもかかわらず、ハニカム部材がこれら両端面外周部で接合されているため、熱応力を必ずしも充分に緩和するものではなかった。

【0007】 また、1986年のSAE論文860008には、コーチェライトのハニカム部材を同じくコーチェライトセメントで接合したセラミックハニカムフィルターが開示されている。しかしながら、このハニカムフィルターでも、流路入口端面外周部及び出口端面外周部まで接合されている点で、前述のハニカム構造体等と同様であり、やはり熱応力を必ずしも充分に緩和するものではなかった。

【0008】 さらに、特開平8-28246号公報には、複数のハニカムセラミック部材を、少なくとも三次元的に交錯する無機纖維と無機粒子とを、無機バインダー、及び有機バインダーを介して相互に結合してなる弹性質シール部材で接着したセラミックハニカムフィルターが開示されている。しかし、このハニカムフィルターでも、ハニカム部材とシール部材が同材質でなく、また、流路入口端面外周部及び出口端面外周部まで接着されているため、その端面に発生する熱応力を緩和できないという問題点があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような従来の課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、使用時における熱応力によるクラック発生が生じない耐久性に優れたハニカム構造体、ハニカムフィルター、及びそれらの製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、隔壁により仕切られた多数の流通孔を有するハニカム部材を複数備え、この複数のハニカム部材が、ハニカム部材と

実質的に同材質の接合部材により、流通孔の流路方向と実質的に平行な面で接合され、該複数のハニカム部材が一体化されてなるハニカム構造体であって、ハニカム部材における接合面が、少なくとも、流路入口端面外周部及び／又は流路出口端面外周部に接続する端部を含んで、未接合部を有することを特徴とするハニカム構造体が提供される。

【0011】また、本発明によれば、隔壁により仕切られ、流路入口端面及び流路出口端面に貫通する多数の流通孔を、流通孔が貫通する流路入口端面及び流路出口端面で互い違いに目封じられているハニカムフィルター部材を複数有し、このハニカムフィルター部材が、該ハニカムフィルター部材と実質的に同材質の接合部材により、該流通孔の流路方向と平行な面が接合され、該複数のハニカム部材が一体化されてなるハニカムフィルターであって、このハニカムフィルター部材における接合面が、少なくとも、流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を含んで、未接合部を有することを特徴とするハニカムフィルターが提供される。

【0012】これらハニカム構造体及びハニカムフィルター（以下、「ハニカム構造体等」と省略していることがある。）においては、ハニカム部材及び接合部材の主成分が金属SiとSiCからなり、ハニカム部材のSi/(Si+SiC)で規定されるSi含有量が5～50重量%であり、接合部材のSi/(Si+SiC)で規定されるSi含有量が、接合されるハニカム部材と同等かそれより多く、かつ10～80重量%であるものとすることもできる。

【0013】また、本発明のハニカム構造体等においては、接合部材が、接合面に、連続的に配設されていることが好ましく、接合面の未接合部が、流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部から流通孔の流路方向に、同方向におけるハニカム構造体の全長に対し、10%以上の長さで設けられていること、又は流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部から各端面の中心方向に、同方向におけるハニカム構造体の全幅に対し、10%以上の長さで設けられていることが好ましい。

【0014】さらに、本発明のハニカム構造体等においては、接合面の未接合部の少なくとも一部に、耐熱無機材料を主成分とする充填部材が配設されていることが好ましく、この際、充填部材のヤング率が、ハニカム部材のヤング率の80%以下であること、又は充填部材の材料強度が、ハニカム部材の材料強度より小さいこと、の少なくともいずれか一方を満足することが好ましい。

【0015】さらにまた、本発明のハニカム構造体等においては、ハニカム部材の主成分が、コージェライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素、窒化珪素、リチウムアルミニウムシリケート、チタン酸アルミニウム及びこれらの組み合わせよりなる群から選ばれる少なくとも1種のセラミックス、又はFe-Cr-Al

系金属であることが好ましい。また、ハニカム部材の隔壁上に、触媒を担持させることもできる。

【0016】他方、本発明によれば、原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体を得、次いで、ハニカム体と実質的に同材質の接合層を、ハニカム体における流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数のハニカム体を、接合層を介して接合して一体化した後、焼成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法が提供される。

【0017】また、本発明によれば、原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体とした後、更に、ハニカム体を焼成してハニカム部材を得、次いで、ハニカム体と実質的に同材質の接合層を、ハニカム部材における流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数のハニカム部材を、接合層を介して接合して一体化した後、焼成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法が提供される。

【0018】さらに、本発明によれば、原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体とした後、更に、ハニカム体の外形を加工し、次いで、ハニカム体と実質的に同材質の接合層を、ハニカム体における流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数の該ハニカム体を、接合層を介して接合して一体化した後、焼成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法が提供される。

【0019】さらにまた、本発明によれば、原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体を得、次いで、該ハニカム体と実質的に同材質の接合層を、該ハニカム体における流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数の該ハニカム体を、該接合層を介して接合して一体化した後、外形を加工し、その後焼成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法が提供される。

【0020】さらにまた、本発明によれば、原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体とした後、更に、ハニカム体の外形を加工した後、焼成してハニカム部材を得、次いで、ハニカム体と実質的に同材質の接合層を、ハニカム部材における流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数のハニカム部材を、接合層を介して接合して一体化した

後、焼成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法が提供される。

【0021】さらにまた、本発明によれば、原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体とし、次いで、ハニカム体を焼成してハニカム部材とした後、ハニカム部材の外形を加工し、次いで、ハニカム体と実質的に同材質の接合層を、ハニカム部材における流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数の該ハニカム部材を、接合層を介して接合して一体化した後、焼成することを特徴とするハニカム構造体の製造方法が提供される。

【0022】他方、本発明によれば、原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体を得、次いで、ハニカム体の流路入口端面及び流路出口端面に貫通する多数の流通孔を、流路入口端面及び流路出口端面で互い違いに目封じして目封じハニカム体を作製し、次いで、ハニカム体と実質的に同材質からなる接合層を、目封じハニカム体における流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数の目封じハニカム体を、接合層を介して接合して一体化した後、焼成することを特徴とするハニカムフィルターの製造方法が提供される。

【0023】また、本発明によれば、原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体とした後、更に、ハニカム体を焼成してハニカム部材を得、次いで、ハニカム部材の、流路入口端面及び流路出口端面に貫通する多数の流通孔を、流路入口端面及び流路出口端面で互い違いに目封じしてハニカムフィルター部材を作製し、次いで、ハニカム体と実質的に同材質からなる接合層を、ハニカムフィルター部材における流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数のハニカムフィルター部材を、接合層を介して接合して一体化した後、焼成することを特徴とするハニカムフィルターの製造方法が提供される。

【0024】さらに、本発明によれば、原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体を得、次いで、ハニカム体の流路入口端面及び流路出口端面に貫通する多数の流通孔を、流路入口端面及び流路出口端面で互い違いに目封じして目封じハニカム体を作製し、次いで、ハニカム体と実質的に同材質の接合層を、目封じハニカム体における流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数の目封じハニカム体を、接

合層を介して接合して一体化した後、外形を加工し、その後焼成することを特徴とするハニカムフィルターの製造方法が提供される。

【0025】さらにまた、本発明によれば、原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体とした後、更に、ハニカム体の外形を加工し、次いで、ハニカム体の流路入口端面及び流路出口端面に貫通する多数の流通孔を、流路入口端面及び流路出口端面で互い違いに目封じして目封じハニカム体を作製し、次いで、ハニカム体と実質的に同材質の接合層を、目封じハニカム体における流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数の目封じハニカム体を、接合層を介して接合して一体化した後、焼成することを特徴とするハニカムフィルターの製造方法が提供される。

【0026】さらにまた、本発明によれば、原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体とした後、更に、ハニカム体の外形を加工した後、焼成してハニカム部材を得、次いで、ハニカム部材の流路入口端面及び流路出口端面に貫通する多数の流通孔を、流路入口端面及び流路出口端面で互い違いに目封じしてハニカムフィルター部材を作製し、次いで、ハニカム体と実質的に同材質の接合層を、ハニカムフィルター部材における流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数のハニカムフィルター部材を、接合層を介して接合して一体化した後、焼成することを特徴とするハニカムフィルターの製造方法が提供される。

【0027】さらにまた、本発明によれば、原料粉末、バインダー及び水を混練し、得られた混練物を成形、乾燥してハニカム体とし、次いで、該ハニカム体を焼成してハニカム部材とした後、該ハニカム部材の外形を加工し、次いで、該ハニカム部材の流路入口端面及び流路出口端面に貫通する多数の流通孔を、流路入口端面及び流路出口端面で互い違いに目封じしてハニカムフィルター部材を作製し、次いで、ハニカム体と実質的に同材質の接合層を、ハニカムフィルター部材における流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成し、次いで、複数のハニカムフィルター部材を、接合層を介して接合して一体化した後、焼成することを特徴とするハニカムフィルターの製造方法が提供される。

【0028】これらハニカム構造体等の製造方法では、接合層を、連続的に形成することが好ましい。また、得られたハニカム構造体等の外形を、更に加工してもよい。

50 【0029】また、ハニカム構造体等の側面の少なく

とも一部に、耐熱無機材料を主成分とする充填材を塗布することが好ましく、ハニカム構造体等を製造後、触媒を担持してもよい。

【0030】 また、接合層を一部に形成した面の、接合層が形成されていない部分の少なくとも一部に、耐熱無機材料を主成分とする充填材を配設することが好ましい。

【0031】 ハニカム部材及び接合層の主成分としては、コーチェライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素、窒化珪素、リチウムアルミニウムシリケート、チタン酸アルミニウム及びこれらの組み合わせによる群から選ばれる少なくとも1種のセラミックス、Fe-Cr-Al系金属、又は金属SiとSiCからなることが好ましい。

【0032】

【発明の実施の形態】 本発明のハニカム構造体等は、複数のハニカム部材又はハニカムフィルター部材（以下、「ハニカム部材等」と省略していることがある。）が、ハニカム部材と実質的に同材質の接合部材により接合されているため、ハニカム部材と接合部材のフィルター使用時における熱膨張率が略同一となり、熱応力の発生を抑制することができる。

【0033】 また、本発明者の鋭意検討によると、熱応力は流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部で極めて大きいことが分かっており、本発明では、接合面を、この部分に接続する端部を少なくとも含んで、一部に未接合部を有するように構成しているため、前述した接合材による熱応力低減効果に加え、更に効果的にハニカム構造体等に発生する熱応力を低減することができ、クラック等が発生しない、耐久性に優れるハニカム構造体等とすることができます。

【0034】 以下、本発明に係るハニカム構造体等の各構成要件について詳しく説明する。

【0035】 本発明に係るハニカム構造体は、隔壁により仕切られた多数の流通孔を有するハニカム部材を複数一体化してなるものであり、本発明のハニカムフィルターは、隔壁により仕切られ、流路入口端面及び流路出口端面に貫通する多数の流通孔を、流路入口端面及び流路出口端面で互い違いに目封じされてなるハニカムフィルター部材を複数一体化してなるものである。

【0036】 本発明におけるハニカム部材等において、流通孔の断面形状（セル形状）は、製作上の観点から、三角形、四角形、六角形又はコルゲート形状のいずれかであることが好ましい。

【0037】 また、隔壁により形成されるセルのセル密度は、ハニカム部材としての強度及び有効GSA（幾何学的表面積）、更にはガスが流れる場合の圧力損失を考慮して、6～2000セル/平方インチ（0.9～311セル/cm²）が好ましく、50～400セル/平方インチ（7.8～62セル/cm²）が更に好まし

い。

【0038】 また、ハニカム部材の形状としては、例えば、円柱形状を、その中心軸を通るように軸方向に3分割又は4分割に切断し、軸方向と垂直方向の断面形状が、扇形となるような形状のもの；円柱形状を、軸方向に一定間隔で9分割以上に切断し、軸方向と垂直方向の断面形状が、各セグメントで扇形、四角等の異なる形状となるもの等を挙げることができる。中でも、接觸面を、多数、且つ3次元的に設けることによりハニカムフィルターの熱応力を低減することができる点から、ハニカム部材を9分割以上に切断した形状のものが好ましい。

【0039】 他方、本発明におけるハニカム部材は、強度、耐熱性等の観点から、コーチェライト、ムライト、アルミナ、スピネル、炭化珪素、窒化珪素、リチウムアルミニウムシリケート、チタン酸アルミニウム及びこれらの組み合わせによる群から選ばれる少なくとも1種のセラミックス、Fe-Cr-Al系金属からなることが好ましく、中でも、熱伝導率が高く放熱しやすいという点で炭化珪素が好ましい。

【0040】 また、本発明においては、金属SiとSiCを主成分とすることも好ましく、この際には、ハニカム部材のSi/(Si+SiC)で規定されるSi含有量が、5～50重量%であることが好ましく、10～40重量%であることがさらに好ましい。5重量%未満ではSiによる結合が不十分であるため、熱伝導率、強度が不足する場合があり、一方、50重量%を超えると過度に収縮してしまい、気孔率低下、気孔径縮小などの弊害を生じる場合がある。

【0041】 本発明においては、流通孔を目封じする目封じ部材について特に制限はなく、例えば、ハニカム部材と同様のセラミックス及び/又は金属からなるものを挙げることができる。

【0042】 本発明においてハニカム部材は、上述したセラミックス及び/又は金属からなる原料粉末に、バインダー及び水を所定量投入した後、混練し、得られた混練物を、成形して所望の形状とした後、成形体の乾燥を行ってハニカム体を得、最後に、このハニカム体を焼成することにより得ることができる。

【0043】 本発明におけるハニカム部材は、寸法精度を向上させるために、後述する接合材による接合前に、その外形を加工しておこくとが好ましい。また、この外形の加工は、成形して得られるハニカム体に対して行ってよい。

【0044】 本発明で用いられるバインダーとしては、例えば、ヒドロキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、又はポリビニルアルコール等を挙げることができ、これらバインダーは、一種単独で又は二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0045】 また、本発明では、その他に、成形助剤として一般的に使用されるエチレングリコール、デキストリン、脂肪酸石鹼、又はポリアルコール等を必要に応じて添加してもよい。

【0046】 投入する水の量は、通常、上述した粉末原料100重量部に対して、10～40重量部程度であり、水を投入後、得られた混合原料を、真空土練機等で混練し、可塑性とする。

【0047】 成形方法は、押出成形が好ましく、例えば、ラム式押出し成形機、2軸スクリュー式連続押出成形装置等を用いて行うことができる。

【0048】 また、乾燥方法としては、例えば、熱風乾燥、マイクロ波乾燥、誘電乾燥、減圧乾燥、真空乾燥、凍結乾燥等を挙げることができ、中でも、誘電乾燥、マイクロ波又は熱風乾燥を単独で又は組合せて行うことが好ましい。更に、焼成条件については、用いる材料の種類により適宜所望の条件を選択すればよい。

【0049】 また、本発明のハニカムフィルターにおいて、流通孔を目封じする際には、成形乾燥後のハニカム体の流通孔を目封じて目封じハニカム体としてもよく、更に焼成した後のハニカム部材の流通孔を目封じしてハニカムフィルター部材としてもよい。中でも、目封じ部材の接合強度が大きい点で、ハニカム体の流通孔を目封じして目封じハニカム体とすることが好ましい。

【0050】 本発明においては、複数のハニカム部材等が、ハニカム部材と実質的に同材質の主成分からなる接合部材により、流通孔の流路方向と実質的に平行な面が接合されて一体化されてなるものであり、接合面が、少なくとも、流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を含む未接合部を有している。

【0051】 ここで、本明細書中、「接合面」とは、一部に接合材が配設されている面を意味する。また、「未接合部」とは、接合面のうち、接合材の配設されていない部分を意味する。更に、「実質的に平行な面」とは、複数のハニカム部材を接合する際に障害にならない範囲で厳密な意味で平行でない面も含む意味である。

【0052】 本発明においては、接合部材は、接合面に不連続的に2箇所以上で配設されているもの、接合面に連続的に配設されているもの、のいずれでもよいが、ハニカム部材等の接合強度を高くできる点で、接合面に連続的に配設されているものが好ましい。

【0053】 また、接合部材の形状としては、例えば、ハニカム構造体の軸方向の断面形状が、三角形、長方形、正方形、菱形、台形、梢円、円形、トラックサークル形状、半梢円形、又は半円形の等を挙げることができると、フィルター全体の温度を均一化し易い点で、梢円、円形、トラックサークル形状等が好ましい。

【0054】 未接合部は、ハニカム構造体等の流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部から流通孔の流路方向に、同方向のハニカム構造体等の全長に対し、10

%以上の長さで形成されていることが好ましく、30%以上の長さで形成されていることがより好ましい。この範囲であれば、ハニカム構造体等全体の熱応力を効果的に低減することができ、クラック等の発生を抑制し耐久性を向上させることができる。

【0055】 また、未接合部は、更にハニカム構造体等の流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部から各端面の中心方向に、同方向のハニカム構造体等の全幅に対して10%以上の長さで形成されていることが好ましく、30%以上の長さで形成されていることがより好ましい。これにより、より熱応力を低減することができ、耐久性を更に向上させることができる。

【0056】 また、本発明においては、接合部をハニカム構造体等の略中心部に設け、未接合部が、接合面におけるハニカム構造体等の側面、流路出口端面及び流路入口端面に接続する部分全部を含んで設けられていることが好ましい。これにより、ハニカム構造体等で熱応力が発生し易い部分がいずれも容易に変形が可能となり、クラック等の発生を高度に抑制することができる。

20 【0057】 更に、本発明においては、未接合部が、各部の変形に偏りを生じにくい点で、ハニカム構造体等の中心軸を基準に線対称に配置されていることが好ましいが、例えば、図11(a)～(d)に示すように、未接合部12を、ハニカム構造体等の中心軸を基準に、非線対称に配置するものであってもよい。

【0058】 他方、本発明における接合材は、上述の通り、ハニカム部材と実質的に同材質のものである。

【0059】 具体的には、ハニカム部材のところで述べたコーチェライト、ムライト、アルミナ、スピネル、30 炭化珪素、窒化珪素、リチウムアルミニウムシリケート、チタン酸アルミニウム及びこれらの組み合わせとなる群から選ばれる少なくとも1種のセラミックス、又はFe-Cr-Al系金属等からなり、ハニカム部材の成分と対応させたものを挙げることができる。

【0060】 他方、ハニカム部材が金属SiとSiCとを主成分とする場合には、接合材も金属SiとSiCを主成分とすることが好ましいが、この際には、Si/(Si+SiC)で規定されるSi含有量が、接合されるハニカム部材と同等かそれより多く、かつ10～80重量%であることが好ましい。Si含有量がハニカム部材に比べて同等未満では、充分な接合強度が得られない場合があり、80重量%を超えると、高温での耐酸化性が不充分となる場合がある。

【0061】 本発明において、接合部材は、ハニカム体と実質的に同材質の接合層を、ハニカム体における流通孔の流路方向と実質的に平行な面に、少なくとも流路入口端面外周部又は流路出口端面外周部に接続する端部を除いて一部に形成した後、焼成することにより設けることができる。

50 【0062】 もっとも、本発明のハニカム構造体にお

いては、成形、乾燥後のハニカム体をさらに焼成して得たハニカム部材に接合層の形成した後、焼成することにより接合部材を設けることもできる。また、本発明のハニカムフィルターにおいても、ハニカム体の流通孔を目封じした目封じハニカム体に接合層の形成した後、焼成することにより接合部材を設けてもよく、ハニカム部材を目封じしたハニカムフィルター部材に接合層の形成した後、焼成することにより接合部材を設けてもよい。

【0063】接合層を形成する方法としては、所定の面にハニカム体と実質的に同材質のスラリーを直接塗布しても良いが、所定の厚みを確保するために、同様の材質のもので形成した所定の厚みのプレートを用い、これに同材質のスラリーを塗布して接合することが好ましい。また、接合層は、ハニカム部材等の接合強度を大きくするために、連続的に形成することが好ましい。

【0064】本発明のハニカム構造体等は、このように接合層を形成したハニカム体又は等の複数を一体化した後焼成して得ることができる。焼成条件は、接合する上で好適な条件であればよく、接合材の材料に応じて適宜好適な熱処理温度を選択すればよい。但し、一般には200~400°Cの温度で行なうことが好ましい。

【0065】本発明においては、未接合部の少なくとも一部に、耐熱無機材料を主成分とする充填部材が配設されていることが好ましい。これにより、ガスなど流体の未接合部からの吹き抜け(通り抜け)を防止することができる。

【0066】尚、本発明のハニカムフィルターに充填部材を配設する場合は、充填部材を、少なくとも未接合部により形成される空隙が流路入口端面に露出する部分全てを閉塞するように、未接合部の一部に配設することが好ましい。これにより、未接合部に煤が堆積することを防止することができるとともに、流路入口端面16側に配設された充填部材と接合材間、及び流路出口端面14に露出する空隙によりハニカムフィルターに生じる熱応力を高度に低減することができる。

【0067】耐熱無機材料を主成分とする充填部材としては、耐熱性を有するセラミックスファイバー、セラミックス粉、セメント等を単独で、あるいは混合して用いることが好ましく、更に必要に応じて、有機バインダー、無機バインダー等を混合して用いてもよい。

【0068】また、本発明における充填部材としては、①ヤング率が、ハニカム部材のヤング率の80%以下であること、②材料強度が、ハニカム部材の材料強度より小さいこと、の少なくともいずれか一方を満足することが好ましく、これらの両方を満足することがより好ましい。

【0069】少なくとも、これらいずれか一方を満足すると、熱応力低減効果が大きく、ハニカム構造体等の耐久性がさらに向上するからである。ここで、ヤング率は、静的弾性率試験法により荷重と変位量の関係から測

定算出したものであり、材料強度は、材料試験機を用いて4点曲げ強度試験(JIS1601)により測定したものである。

【0070】本発明においては、さらに、得られたハニカム構造体等の側面の少なくとも一部に上述した充填材を塗布して、耐熱性を向上させることも好ましい。

【0071】尚、充填部材は、ハニカム部材等又はハニカム体等を一体化して焼成した後に、充填材を充填し、乾燥、更に必要に応じて焼成して配設してもよく、

10 一体化して焼成する前に充填材を充填した後、ハニカム部材等又はハニカム体等とともに焼成して配設してもよい。

【0072】また、本発明においては、容器等の寸法合わせ等を考慮して、一体化した後にハニカム部材等(ハニカム構造体等)の外形を加工してもよく、更に焼成した後にハニカム部材等(ハニカム構造体等)の外形を加工してもよい。

【0073】本発明において、一体化したハニカム構造体等は、流通孔の流路方向に垂直方向の断面形状が、

20 円、楕円、レーストラック等、各種の形状を探り得る。

【0074】また、本発明においては、このようなハニカム構造体等を、触媒担体として内燃機関等の熱機関若しくはボイラー等の燃焼装置の排気ガスの浄化、又は液体燃料若しくは気体燃料の改質に用いようとする場合には、ハニカム部材等に例えば、Pt、Pd、Rh等の触媒能を有する金属少なくとも1種を担持することが好ましい。

【0075】また、ハニカムフィルターとして用いる場合には、捕捉された粒子状物質が隔壁上に堆積していくと、目詰まりを起こしてフィルターとしての機能が低下するので、定期的にヒーター等の加熱手段でハニカムフィルターを加熱することにより、粒子状物質を燃焼除去し、フィルターを再生することを行う。従って、ハニカムフィルターの場合には、フィルター再生時の粒子状物質の燃焼を促進するために、隔壁上にそのような触媒能を有する金属を担持させてもよい。

【0076】以下、本発明を図面に示す実施形態に基づき更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。

40 【0077】図1(a)(b)(c)(d)は本発明に係るハニカム構造体の各種実施例を示す斜視図である。図1(a)(b)(c)(d)に示すハニカム構造体10は、隔壁により仕切られた軸方向(流路方向)(図1(a)(b)(c)(d)で、X方向で示す。)に貫通する多数の流通孔11を有するハニカム部材21を4個接合して構成されている。また、ハニカム部材21は、ハニカム部材21と実質的に同材質の接合部材25により、流通孔11の流路方向Xと実質的に平行な面(接合面)22で接合されており、この接合面22のうち、未接合部12は、流路出口端面外周部15に接続す

る端部18を含んで設けられ、接合部材25は、連続的に配設されている。

【0078】ここで、図1(a)に示すハニカム構造体10は、未接合部12が、接合面22のうち、流路出口端面14及び側面13に接続する部分の一部を含んで、側面13からハニカム構造体10の中心方向Yの幅が流路入口端面16方向に徐々に小さくなるように斜めに形成されている。また、図1(b)に示すハニカム構造体10は、未接合部12が、同様に流路出口端面14及び側面13に接続する部分の一部を含んで形成されているが、未接合部12の形状が矩形であり、側面13からハニカム構造体10の中心方向Yの幅が流路入口端面16方向に同一になるように形成されている。また、図1(c)に示すハニカム構造体10は、未接合部12が、接合面22のうち、側面13に接続する部分全体と、流路出口端面14に接続する一部を含んで、側面13からハニカム構造体10の中心方向Yの幅が流路入口端面16方向に徐々に小さくなるように斜めに形成されている。また、図1(d)に示すハニカム構造体10は、未接合部12が、接合面22のうち、側面13に接続する部分全体と、流路出口端面14及び流路入口端面16に接続する一部を含んで、側面13からハニカム構造体10の中心方向Yの幅が流路出口端面方向に同一になるように形成されている。

【0079】図1(a)(b)(c)(d)に示すハニカム構造体10では、局所的な高温又は低温のような温度分布の不均一が生じても、ハニカム構造体10の各部が互いに拘束されずに自由に変形でき、熱応力が低減され、クラックの発生が極力防止される。

【0080】特に、図1(c)(d)に示すハニカム構造体10では、ハニカム構造体10全体で熱応力を低減する効果が大きいため、温度の不均一がハニカム構造体10全体に及ぶような使用環境において特に有効である。

【0081】図2(a)(b)に示すハニカム構造体10は、ハニカム部材21を3個接合して構成されるものである。図2(a)に示すハニカム構造体10は、図1(c)と同様に、未接合部12が、接合面22のうち、側面13に接続する部分全体と、流路出口端面14に接続する一部を含んで、側面13からハニカム構造体10の中心方向Yの幅が流路入口端面16方向に徐々に小さくなるように斜めに形成されている。また、図2(b)に示すハニカム構造体10は、図1(d)と同様に、未接合部12が、接合面22のうち、側面13に接続する部分全体と、流路出口端面14及び流路入口端面16に接続する一部とを含んで、側面13からハニカム構造体10の中心方向Yの幅が流路入口端面16方向に同一になるように形成されている。

【0082】このようなハニカム構造体でも、図1(a)(b)(c)(d)に示すハニカム構造体10と

略同様の熱応力低減効果を發揮することができる。

【0083】図3(a)(b)は、本発明に係るハニカム構造体の他の実施例を示す斜視図である。

【0084】図3(a)に示すハニカム構造体10は、未接合部12が、接合面22のうち、ハニカム構造体10の側面13に接続する部分の一部と、流路出口端面14に接続する部分の全部とを含んで設けられている。また、この例では、未接合部12が、端面外周部15の2点(A, B)、(C, D)を連続的につないで流路出口端面14の中央部で交差するように設けられている。

【0085】このようなハニカム構造体10では、流路出口端面14における熱応力の低減効果が大きいという利点を有する。

【0086】図3(b)に示すハニカム構造体10は、更に、未接合部12が、接合面22のうち、ハニカム構造体10の側面13に接続する部分の一部と、流路入口端面16に接続する部分の全部とを含んで設けられ、未接合部12が、流路出口端面14と同様に、端面外周部17の2点(図示せず)を連続的につないで流路入口端面16の中央部で交差するように設けられている。

【0087】このようなハニカム構造体10では、流路出口端面14と流路入口端面16とで熱応力の低減効果が大きく、クラックの発生を更に抑制することができる。

【0088】図4(a)(b)(c)(d)に示すハニカム構造体10は、接合部材25がハニカム構造体10の中心部に配設され、未接合部12が、接合面22のうち、ハニカム構造体10の側面13、流路出口端面14及び流路入口端面16に接続する部分全部を含んで設けられているものである。図4(a)は、接合部材25の断面形状が長方形の場合、図4(b)は、接合部材25の断面形状が円形の場合、図4(c)は、接合部材25の断面形状がレーストラック形の場合、図4(d)は、接合部材25の断面形状が菱形の場合をそれぞれ示す。

【0089】このようなハニカム構造体10では、極めて熱応力の低減効果が大きく、局所的な高温又は低温の如く温度の不均一が大きく、その不均一がハニカム構造体の全体にわたって分布するような場合においても、クラック等を生じないハニカム構造体とすることができる。

【0090】一方、図5(a)(b)(c)(d)に示すハニカム構造体10は、未接合部12が、接合面22のうち、ハニカム構造体10の側面13及び流路出口端面14に接続する部分の全部と、流路入口端面16に接続する部分の一部とを含んで設けられ、接合部材25の一部が、ハニカム構造体10の流路入口端面16に露出して設けられているものである。

【0091】このハニカム構造体では、特に、流路出口端面14及び側面13における熱応力を低減する効果が大きいという利点を有する。

【0092】図6(a)(b)及び図7(a)(b)に示すハニカム構造体10は、図4(a)(b)(c)(d)に示すハニカム構造体10と同様に、未接合部12が、接合面22のハニカム構造体10の側面13、流路出口端面14及び流路入口端面16に接続する部分全部を含んで設けられているものであり、更に、ハニカム部材14を9個接合して構成することにより、接合面22を多数設けたものである。

【0093】図6(a)(b)に示すハニカム構造体10は、図4(a)と同様に、接合部材25の断面形状が長方形の場合を示しており、図7(a)(b)に示すハニカム構造体10は、接合部材25の断面形状が橢円形の場合を示している。

【0094】このハニカム構造体10では、図4(a)～(d)に示すハニカム構造体10のところで述べた効果に加え、未接合部12をハニカム構造体10中に、多数かつ均一に設けることができるため、ハニカム構造体10の熱応力を極めて低減することができる。

【0095】図8(a)(b)に示すハニカム構造体10は、図4(a)(b)(c)(d)に示すハニカム構造体10と同様に、4個のハニカム部材21を、接合部材25で接合したものであり、接合部材25がハニカム構造体10の中心部に配設され、未接合部12が、接合面22のハニカム構造体10の側面13、流路出口端面14及び流路入口端面16に接続する部分全部を含んで設けられている。また、このハニカム構造体10では、充填部材24が、接合部材25の周囲に側面13の一部に露出するように未接合部12の一部に配設されており、充填部材24が配設されず空隙を形成している未充填部31が、接合面22のうち、ハニカム構造体10の側面13の一部に接続する部分の一部と、流路出口端面14及び流路入口端面16に接続する部分の全部とを含んで設けられている。

【0096】このハニカム構造体10では、充填部材24の存在により、流体が、未接合部12を流路方向に流れることができなく、流体の吹き抜けを防止することができるとともに、流路出口端面14及び流路入口端面16に接続する部分の全部に未充填部31が設けられているため、熱応力の低減効果が極めて大きいという利点を有する。

【0097】図9(a)(b)に示すハニカム構造体10は、図6(a)(b)に示すハニカム構造体10と同様に、ハニカム部材14を9個接合して構成することにより、接合面22を多数設けたものであることは、図8(a)(b)に示すハニカム構造体10と同様の構成としたものである。

【0098】このハニカム構造体10では、図8

(a)(b)に示すハニカム構造体10のところで述べた効果に加え、未接合部12をハニカム構造体10中に、多数かつ均一に設けることができるため、ハニカム構造体10の熱応力を極めて低減することができる。

【0099】図10(a)(b)(c)は、ハニカムフィルターとして用いる場合の実施形態を示すものである。図10(a)(b)(c)に示すハニカムフィルター1では、図4(a)(b)(c)(d)に示すハニカム構造体10と同様に、4個のハニカムフィルター部材33を、接合部材25で接合したものであり、接合部材25がハニカムフィルター1の中心部に配設され、未接合部12が、接合面22のハニカムフィルター1の側面13、流路出口端面14及び流路入口端面16に接続する部分全部を含んで設けられている。また、このハニカムフィルター1では、充填部材24を、未接合部12により形成される空隙が流路入口端面16に露出する部分全てを閉塞するように未接合部12の一部に配設されており、流路入口端面16側に配設された充填部材24と接合部材25間、及び流路出口端面14に露出して、充填材が配設されず空隙を形成している未充填部31が形成されている。

【0100】このハニカムフィルター1では、ガス流入側の未充填部31に排ガス中のすすが堆積することなく、ハニカムフィルターとして好適に用いることができるとともに、流路出口端面14及び流路入口端面16の近傍に空隙が形成されているため、極めて熱応力の低減効果が大きいという利点を有する。

【0101】次に、本発明に係るハニカム構造体及びハニカムフィルターの製造方法の例について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0102】(製造例1)原料として、SiC粉7.5重量%及び金属Si粉2.5重量%の混合粉末を使用し、これにメチルセルロース及びヒドロキシプロポキシルメチルセルロース、界面活性剤及び水を添加し、可塑性の坏土を作製した。

【0103】次いで、この坏土を押出成形して、それぞれ、円柱形状を軸方向に一定間隔で9分割に切断して得られる軸方向と垂直方向の断面形状が、扇形、四角等の異なる形状を有し、隔壁の厚さが0.3mm、セル密度が31セル/cm³のハニカム体を複数作製した。

【0104】次いで、これら複数のハニカム体をマイクロ波及び熱風で乾燥後、ハニカム体における流通孔の流路方向と実質的に平行な面の略中央部分に坏土と同じ組成の接合層を形成し、その後、この各ハニカム体を、この接合層を介して接合させることにより、一体に組立てた後、乾燥した。得られた組立後の乾燥体をN₂雰囲気中約400°Cで脱脂し、その後、Ar等の不活性雰囲気中で約1550°Cで焼成した。焼成後、未接合部の外周部に、例えば、アルミノシリケート質ファイバー、SiC粉、金属Si粉、有機バインダー、無機バインダ

一、及び水を含む充填材を幅5～10mmに充填し、約100°Cで乾燥することにより、寸法が、144mmφ×152mmL、接合部の隙間が2mmである図9に示すハニカム構造体を作製することができた。

【0105】(製造例2) 製造例1において、端面形状が50mm×50mmの角柱形状のハニカム体を成形し、複数のハニカム体を接合して一体化した後、焼成し、得られたハニカム構造体の外形を加工して、寸法が、144mmφ×152mmLの円柱形状としたこと及び、次いで、接合層と同様の抔土を周を塗布し焼成することにより、ハニカム構造体を作製したこと以外は製造例1と同様にして図9に示すハニカム構造体を作製することができた。

【0106】(製造例3) 製造例1と同様にして、端面形状が50mm×50mmの角柱形状のハニカム体を成形し、複数のハニカム体を接合して一体化した後、焼成し、得られたハニカム構造体の外形を加工して、寸法が、144mmφ×152mmLの円柱形状としたこと及び、次いで、充填材で外周を塗布し乾燥することにより、ハニカム構造体を作製したこと以外は製造例1と同様にして図9に示すハニカム構造体を作製することができた。

【0107】(製造例4) ハニカムフィルターは、ハニカム部材流路の両端面を互い違いに目封じする工程を行う以外は、上記した製造例1～3同様の方法により、製造することができた。

【0108】

【実施例】 以下、本発明を具体的な実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0109】 実施例1

製造例1により、寸法が144mmφ×152mmL、隔壁の厚さが0.3mm、セル密度が31セル/cm²のSiC製ハニカム体の、流路入口端面及び流路出口端面に貫通する多数の流通孔を、流通孔が貫通する流路入口端面及び流路出口端面で互い違いに目封じしたディーゼルエンジン排気浄化パーティキュレートハニカムフィルターを作製した。また、このハニカムフィルターでは、図1(a)に示すように、未接合部12を、接合面22のうち、流路出口端面(上端面)14及び側面13に接続する部分の一部を含んで、側面13からハニカム構造体10の中心方向Yの幅が流路入口端面16方向に徐々に小さくなるように斜めに設けており、未接合部12の長さを、流路出口端面(上端面)外周部15からハニカム構造体10の流路方向に30mm、流路出口端面(上端面)外周部15からハニカム構造体10の中心方向に50mmとした。

【0110】 実施例2～6、10

実施例1において、それぞれ、図1(d)、図3(a)、図3(b)、図4(a)、図4(b)、及び図

7に示す未接合部を有する構造としたこと及び、ハニカム構造体10の未接合部12間で形成される空隙が、流路入口端面(下端面)16に露出して形成される場合には、その露出する部分を、閉塞するように、表1に示す特性の充填部材25を深さ6mmで配設した以外は実施例1と同様のものを作製した。

【0111】 尚、表1中、ヤング率比とは、ハニカム部材のヤング率に対する充填材のヤング率の比であり、各ヤング率については、静的弾性率試験法により荷重と変位量の関係から測定算出した。また、強度とは、ハニカム部材に対する充填材の材料強度をいい、各材料強度については材料試験機を用いて4点曲げ強度試験(JIS1601)により測定した。また、充填材の方が強度が大きい場合を「大」、小さい場合を「小」と示した。

【0112】 実施例7～9

実施例6において、充填材を、表1に示すヤング率比及び強度のものを用いたこと以外は、実施例6と同様のものを作製した。

【0113】 実施例11

20 実施例1において、未接合部12を、流路出口端面(上端面)外周部15からハニカム構造体10の中心方向に15mmの長さ、流路出口端面(上端面)外周部15からハニカム構造体10の流路方向に、5mmの長さで設けたこと以外は、実施例1と同様のものを作製した。

【0114】 実施例12、13

実施例1において、図3(a)に示す構造にするとともに、未接合部12を、それぞれ上端面外周部15からハニカム構造体10の流路方向に15、5mmの長さ、上端面外周部15からハニカム構造体10の中心方向に、30 15、5mmの長さで設けたこと以外は、実施例1と同様のものを作製した。

【0115】 比較例1

未接合部を有しない一体構造のものを作成したこと以外は実施例1と同様のものを作成した。

【0116】(評価) ハニカム構造体(ハニカムフィルター)10の側面13に把持材としてセラミック製無膨張マットを巻き、SUS409製のキャニング用缶体に押し込んでキャニング構造体とした後、ディーゼル燃料軽油の燃焼により発生させたすすを含む燃焼ガスを、40 ハニカム構造体(ハニカムフィルター)10の下端面16より流入させ、上端面14より流出させることにより、すすをハニカム構造体(ハニカムフィルター)10内に捕集し、次に一旦室温まで放冷した後、ハニカム構造体(ハニカムフィルター)10の下端面16より800°Cで一定割合の酸素を含む燃焼ガスを流入させることにより、すすを燃焼除去するフィルタ再生試験を実施した。

【0117】 実施例1～10及び比較例1のハニカムフィルターでは、入口ガス温度を室温から800°Cまで上昇させる過渡時間と、捕集すす重量を3種類(過渡時間:標準条件(300秒)、短(240秒)、最短(18

0秒) (捕集すす重量: 標準条件 (10 g/L)、大 (14 g/L)、最大 (18 g/L)) 設定し、試験を実施した際、ハニカム構造体の上端面(出口)、下端面(入口)、外周、内部のそれぞれの部位でのクラックの発生の有無を調査した。

【0118】一方、実施例1、11~13のハニカムフィルターでは、捕集すす重量を定量的に 10 g/L~*

* 20 g/Lの6種類(過渡時間: 標準条件)で設定し、上述と同様にしてフィルタ再生試験を実施した。結果をまとめて表1及び2に示す。なお、クラックの発生については、全く発生しなかったものを○、少しでも発生したもの△で示した。

【0119】

【表1】

構造	捕集すす量 過渡時間 充填材 ヤング率比	最大		大		標準								
		最短		短		標準								
		入口	出口	内部	外周	入口	出口	内部	外周					
実施例1	図1(a)	80%	小	△	△	△	△	○	○	△	○	○	○	○
実施例2	図1(d)	80%	小	△	△	△	△	○	○	○	○	○	○	○
実施例3	図3(a)	80%	小	△	○	△	△	○	△	△	○	○	○	○
実施例4	図3(b)	80%	小	○	○	△	△	○	△	△	○	○	○	○
実施例5	図4(a)	80%	小	○	○	△	△	○	○	○	○	○	○	○
実施例6	図4(b)	80%	小	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○
実施例7	図4(b)	83%	小	○	○	△	△	○	○	△	○	○	○	○
実施例8	図4(b)	80%	大	○	○	△	△	○	○	△	△	○	○	○
実施例9	図4(b)	85%	大	○	△	△	△	○	○	△	△	○	○	○
実施例10	図7	80%	小	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	未接合部無し	80%	小	△	△	△	△	△	△	△	△	○	○	○

【0120】

※※【表2】

構造	実施例1	実施例11	実施例12	実施例13	
未接合部	中心方向長さ	50mm	15mm	15mm	5mm
	流路方向長さ	30mm	5mm	16mm	5mm
ハニカム構造体	直径	144mm	144mm	144mm	144mm
	全長	152mm	152mm	152mm	152mm
捕集すす量 (g/L)	10	○	○	○	○
	12	○	○	○	△
	14	○	△	○	△
	16	○	△	○	△
	18	○	△	○	△
	20	○	△	△	△

【0121】表1からわかるように、標準条件の場合であっても、未接合部なし構造の比較例1のハニカム構造体においては、入口及び出口の端面にクラックの発生が認められるのに対し、実施例1~10のハニカムフィルター(図1(a)、図1(d)、図3(a)、図3(b)、図4(a)、図4(b)、図7)では、クラックの発生はなかった。

【0122】なお、過渡時間を短くし捕集すす重量を増加させていくと、温度の不均一が大きくなり、図1(a)や図3(a)のように、ハニカムフィルターの外周部の一端面付近にのみ未接合部が形成されている場合には一部クラックの発生が生じることがあったが、図4(b)のように、未接合部が、接合面におけるハニカムフィルターの側面、流路出口端面及び流路入口端面に接続する部分全部を含んで設けられているハニカムフィルターではほとんどクラックは発生せず、図7のようにさらに接合面数を増やした例ではまったくクラックの発生は認められなかった。また、充填材のヤング率がハニカム部材のヤング率の80%以下であるか、または充填材

の材料強度がハニカム部材より小さいと、クラックの発生は少なかった。

【0123】また、表2から分かるように、未接合部分の、上端面外周部15からハニカム構造体10の流路方向及び中心方向の長さが、所定以上に短くなると、すす量の増大に応じてクラックの発生する割合が増大する傾向が認められた。

【0124】

40 【発明の効果】 以上説明したように、本発明のハニカム構造体及びハニカムフィルターによれば、温度分布の不均一が生じても、ハニカム構造体及びハニカムフィルターの各部が互いに拘束されずに自由に変形することができるため、熱応力を低減することができ、その結果、クラックの発生を防止することができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係るハニカム構造体の各種実施例を示す斜視図である。

50 【図2】 本発明に係るハニカム構造体の他の各実施例

を示す斜視図である。

【図3】 本発明に係るハニカム構造体の他の各実施例を示す斜視図である。

【図4】 本発明に係るハニカム構造体の更に他の各実施例を示す斜視図である。

【図5】 本発明に係るハニカム構造体の更に別の各実施例を示す斜視図である。

【図6】 本発明に係るハニカム構造体の更に別の実施例を示しており、(a)は斜視図、(b)は(a)のY-Y断面説明図である。

【図7】 本発明に係るハニカム構造体の更に別の実施例を示しており、(a)は斜視図、(b)は(a)のZ-Z断面説明図である。

【図8】 本発明に係るハニカム構造体の更に別の実施例を示しており、(a)は側面図、(b)は(a)のA-A断面説明図である。

【図9】 本発明に係るハニカム構造体の更に別の実施例を示しており、(a)は側面図、(b)は(a)のB*

* - B断面説明図である。

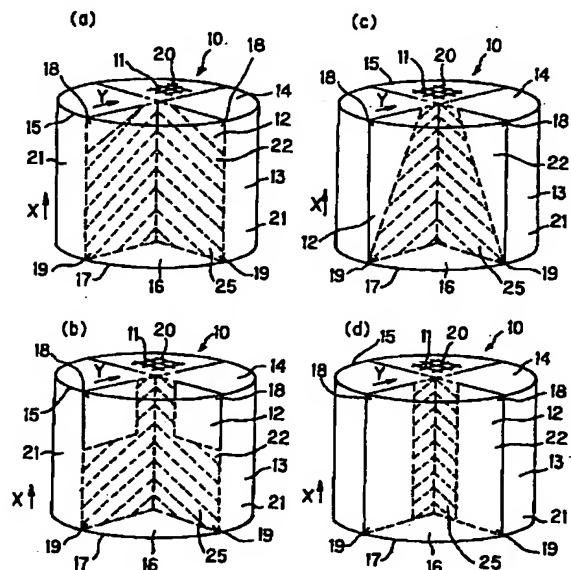
【図10】 本発明に係るハニカムフィルターの一実施例を示しており、(a)は側面図、(b)は平面図、(c)は底面図である。

【図11】 本発明に係るハニカム構造体のスリットの配置例を示しており、(a)は平面図、(b)は正面図、(c)は側面図、(d)は底面図である。

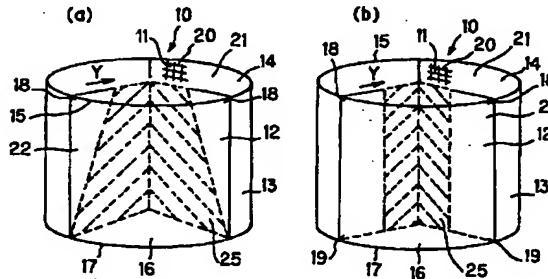
【符号の説明】

1…ハニカムフィルター、10…ハニカム構造体、11…流通孔(貫通孔)、12…未接合部、13…ハニカム構造体(ハニカムフィルター)の側面、14…流路出口端面(上端面)、15…端面外周部、16…流路入口端面(下端面)、17…端面外周部、18…流路出口端面外周部に接続する端部、19…流路入口端面外周部に接続する端部、20…隔壁、21…ハニカム部材、22…接合面、24…充填部材、25…接合部材、31…未充填部、32…目封じ部材、33…ハニカムフィルター部材。

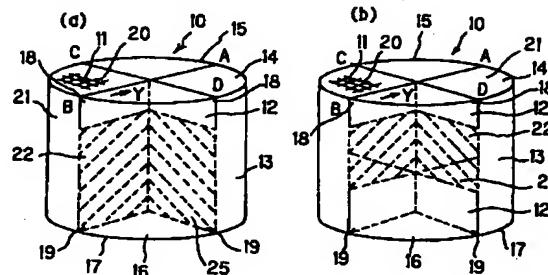
【図1】



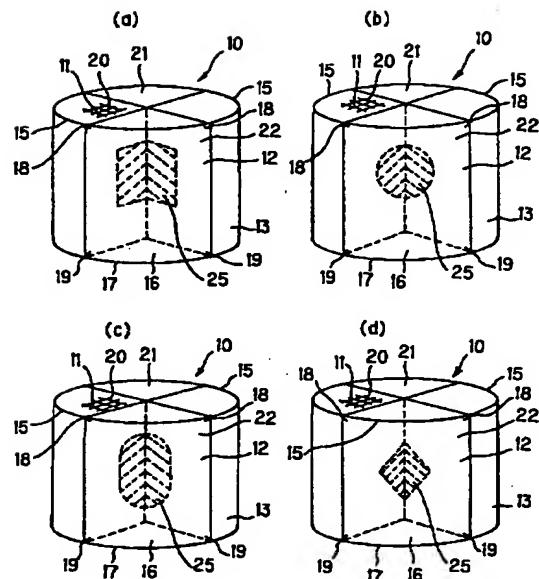
【図2】



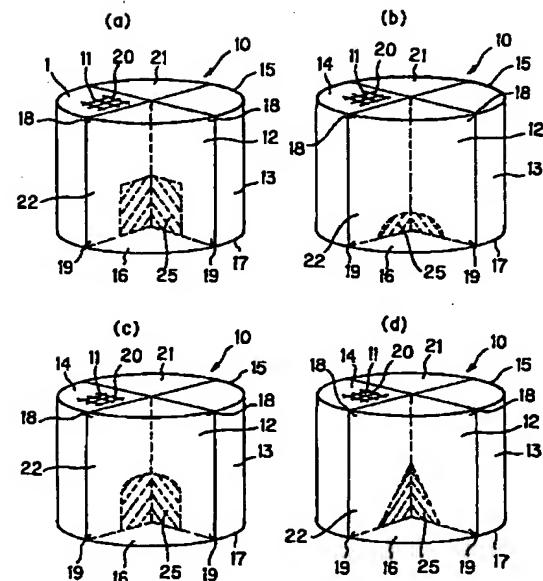
【図3】



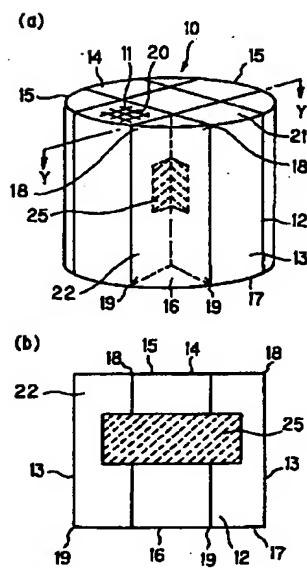
【図4】



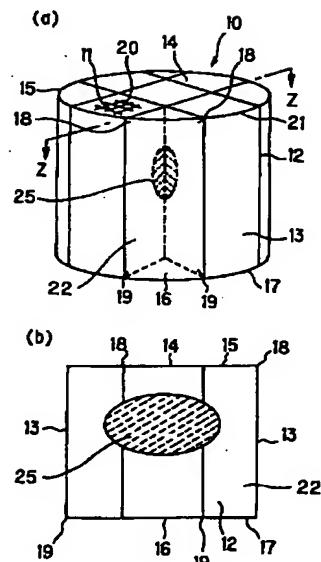
【図5】



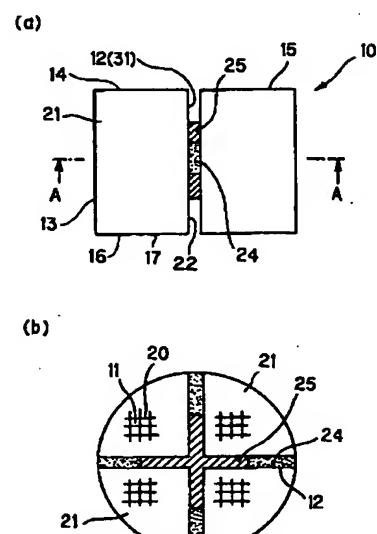
【図6】



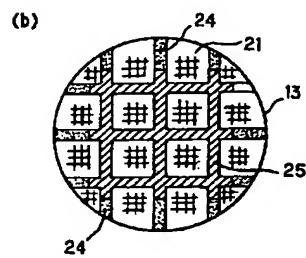
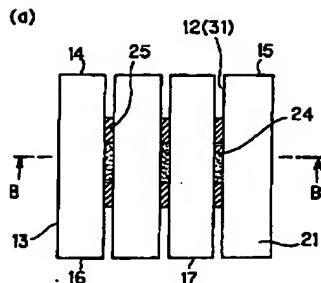
【図7】



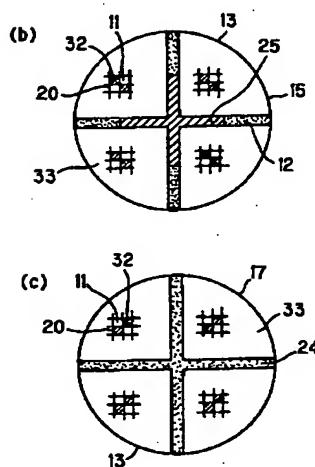
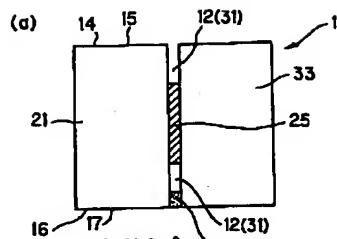
【図8】



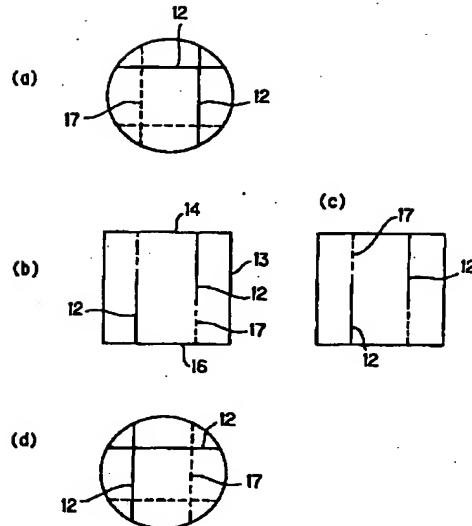
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	マーク(参考)
B 0 1 J 35/04	3 0 1	B 0 1 J 35/04	3 0 1 E 4 G 0 2 6
B 2 8 B 3/26		B 2 8 B 3/26	A 4 G 0 5 4
C 0 4 B 35/565		F 0 1 N 3/02	3 0 1 C 4 G 0 6 9
F 0 1 N 3/02	3 0 1		3 0 1 Z
	3 2 1		3 2 1 A
3/28	3 0 1	3/28	3 0 1 P
F 0 2 M 27/02		F 0 2 M 27/02	F
		B 0 1 D 53/36	Z A B C
		C 0 4 B 35/56	1 0 1 Y

(72)発明者 笠井 義幸

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

(72)発明者 川崎 真司

愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日

本碍子株式会社内

F ターム(参考) 3G090 AA01 AA03 BA04 CA01 CA03
EA01
3G091 AA18 AB02 BA00 BA10 BA39
GA07 GA12 GA13 GB05W
GB06W GB07W GB11X GB17X
GB20X
4D019 AA01 BA02 BA05 BB06 BC12
BD01 CA01 CB04 CB06
4D048 BB02 BB14 CC41
4G001 BA22 BA62 BB22 BB62 BC17
BC26 BC31 BC32 BC35 BC52
BC54 BD13 BD36
4G026 BA02 BA07 BA14 BA17 BB07
BB14 BB17 BC01 BE03 BG05
BG25 BH13
4G054 AA05 AB09 BD20
4G069 AA01 AA08 DA06 EA19 EA27
EE07